

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09312339 A**(43) Date of publication of application: **02.12.97**

(51) Int. Cl. **H01L 21/768**
H01L 21/265
H01L 21/31
H01L 21/316

(21) Application number: **08181593**(22) Date of filing: **20.06.96**

(30) Priority: **21.06.95 JP 07179506**
19.03.96 JP 08 63246

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor: **WATANABE HIROYUKI**
MIZUHARA HIDEKI
JITSUZAWA YOSHIYASU
HIRASE MASAKI
AOE HIROYUKI

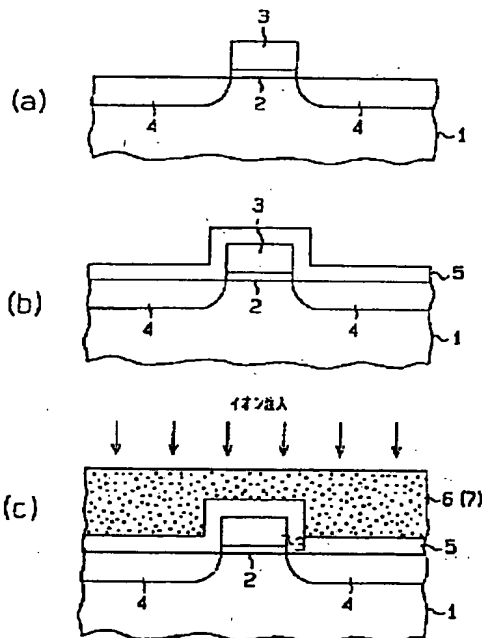
(54) SEMICONDUCTOR DEVICE AND MANUFACTURE
 OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent deterioration of a transistor caused by moisture or hydroxyl groups contained in an SOG film while maintaining the favorable flatness by the SOG film.

SOLUTION: A MOS transistor is completed by forming a gate insulating film 2, a gate electrode 3, and source and drain regions 4 on an Si substrate 1. Then, a silicon oxide film 5 is made all over the surface of the device, and thereon an organic SOG film 6 is made, and then argon ions are implanted into this SOG film 6 so as to decompose the organic components within the film and reduce the moisture and hydroxyl groups contained in the film. The SOG film is reformed and the moisture and hydroxyl groups contained in the film decrease, and the SOG film gets hard to absorb water, and gets hard to give adverse influence upon the transistor.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-312339

(43) 公開日 平成9年(1997)12月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/768			H 0 1 L 21/90	P
21/265			21/31	C
21/31			21/316	B
21/316				H
			21/265	Y
審査請求 有 請求項の数14 F D (全 24 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-181593

(22) 出願日 平成8年(1996)6月20日

(31) 優先権主張番号 特願平7-179506

(32) 優先日 平7(1995)6月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-63246

(32) 優先日 平8(1996)3月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 渡辺 裕之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 水原 秀樹

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 実沢 佳居

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 安富 耕二 (外1名)

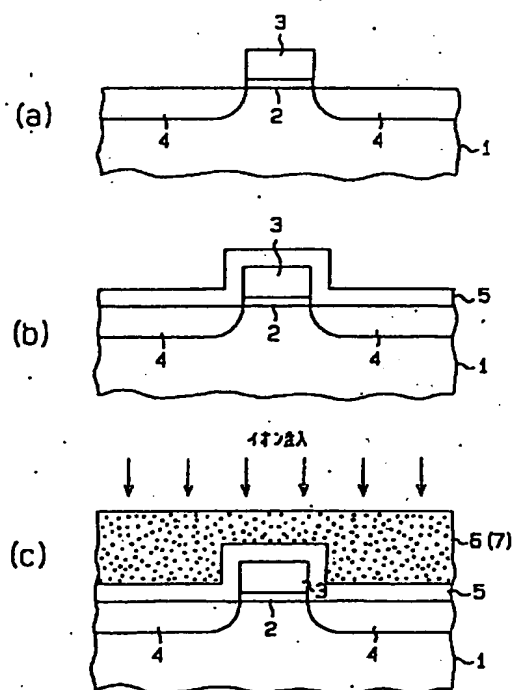
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 SOG膜による良好な平坦性を維持しつつ、SOG膜に含まれる水分や水酸基によるトランジスタの劣化を防止すること。

【解決手段】 S i基板1上ゲート絶縁膜2、ゲート電極3及びソース・ドレイン領域4を形成してMOSトランジスタを完成する。そして、デバイスの全面にシリコン酸化膜5を形成し、その上に有機SOG膜6を形成した後、このSOG膜6にアルゴンイオンを注入して膜中の有機成分を分解させると共に、膜中に含まれる水分及び水酸基を減少させる。有機SOG膜6にイオンを注入することにより、SOG膜が改質されて、膜中に含まれる水分や水酸基が減少しかつSOG膜が吸水しにくくなり、トランジスタに悪影響を与えにくくなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 層間絶縁膜を介して形成された下導電部と上導電部とを接続するためのコンタクトホール内に導電性プラグを形成したもののにおいて、前記層間絶縁膜の少なくとも一部は、不純物を含有した層であることを特徴とした半導体装置。

【請求項 2】 前記導電性プラグはタングステン材からなり、前記不純物を含有した層はポリマー材からなることを特徴とした請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 3】 層間絶縁膜を介して形成された下導電部と上導電部とを接続するためのコンタクトホール内に、CVD 法によって導電性プラグを形成するものであって、前記導電性プラグを形成する前に、前記層間絶縁膜の少なくとも一部の層に運動エネルギーを有する不純物を導入することを特徴とした半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 基板に下導電部を形成する工程と、前記下導電部の上に層間絶縁膜を堆積する工程と、前記層間絶縁膜の少なくとも一部の層に運動エネルギーを有する不純物を導入する工程と、前記層間絶縁膜に前記下導電部に通じるコンタクトホールを形成する工程と、前記コンタクトホール内に CVD 法によって導電性プラグを形成する工程と、前記導電性プラグに電氣的に導通するように、上導電部を形成する工程と、を含むことを特徴とした半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 前記導電性プラグはタングステン材からなり、前記不純物を導入する層は有機系ポリマーからなることを特徴とした請求項 3 又は 4 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 前記導電性プラグはタングステン材からなり、前記不純物を導入する層は無機 SOG 膜であることを特徴とした請求項 3 又は 4 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 基板上に形成されたトランジスタ上に不純物を含有した絶縁膜を形成したことを特徴とする半導体装置。

【請求項 8】 前記絶縁膜はポリマー材からなることを特徴とした請求項 7 に記載の半導体装置。

【請求項 9】 前記トランジスタと絶縁膜との間にシリコン酸化膜などの第 2 の絶縁膜を設けたことを特徴とする請求項 7 に記載の半導体装置。

【請求項 10】 トランジスタが形成された基板上に有機系ポリマー膜を形成する工程と、この有機系ポリマー膜に、運動エネルギーを有する不純物を導入する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 前記有機系ポリマー膜に、運動エネルギーを有する不純物を導入する工程は、イオン注入により行うことを特徴とした請求項 3、4、10 のいずれか

1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 有機系ポリマー膜を形成する前の基板表面にシリコン酸化膜などの絶縁膜を形成することを特徴とした請求項 10 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 前記有機系ポリマー膜に運動エネルギーを有する不純物を導入した後に、熱処理を行うことを特徴とした請求項 10 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 前記有機系ポリマーとして有機 SOG を用いたことを特徴とする請求項 5、10、11、12、13 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置及びその製造方法に係り、詳しくは、複数の配線間又は、トランジスタ上に層間絶縁膜を形成する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高集積半導体装置に採用されている多層配線では、配線間コンタクト（ビアコンタクト）の低抵抗化及び配線の信頼性の向上が求められている。

【0003】しかも、半導体装置の高集積化はますます進んでおり、コンタクトホール（ビアホールも同義とする）の径を小さくすることが求められている。しかしながら、コンタクトホールの径を小さくすると、コンタクトホール内に十分な厚さの配線材料を堆積させるのが難しくなる。そこで、CVD 法により、コンタクトホール内に適宜な金属（タングステン、アルミニウム、ニッケル、銅など）を堆積させ、第 1 層配線と第 2 層配線とを接続するプラグを形成することが提案されている。

【0004】中でも、ブランケットータングステン CVD 法は、コンタクトホール内にタングステンをカバレッジ良く埋め込むことができることから、多層配線形成の重要技術として注目されている。

【0005】このブランケットータングステン CVD 法は、コンタクトホールだけでなく、コンタクトホールが形成されている層間絶縁膜上にもタングステンを成長させた後、絶縁膜上のタングステンのみをエッチバックするものであり、例えば、特開平 4 - 307934 号公報（H01L 21/265）に示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来例のような多層配線形成技術においては、層間絶縁膜の表面が平坦でない、層間絶縁膜の上部に形成された配線に段差が生じて断線などの故障が引き起こされる。

【0007】従って、層間絶縁膜の表面（すなわち、デバイスの表面）は可能な限り平坦化されていなければならない。このように、デバイスの表面を平坦化する技術は、平坦化技術と呼ばれ、配線の微細化、多層化に伴ってますます重要になっている。

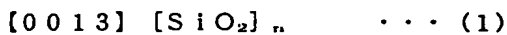
【0008】平坦化技術において、最も多用される層間絶縁膜としてSOG膜があり、特に層間絶縁膜材料のフロー特性を利用した平坦化技術において盛んな検討がなされている。

【0009】SOGとは、シリコン化合物を有機溶剤に溶解した溶液及びその溶液から形成される二酸化シリコンを主成分とする膜の総称である。

【0010】SOG膜を形成するには、まず、シリコン化合物を有機溶剤に溶解した溶液を基板上に滴下して基板を回転させる。すると、その溶液の被膜は、配線によって形成される基板上の段差に対して、その凹部には厚く、凸部には薄く、段差を緩和するように形成される。その結果、その溶液の被膜の表面は平坦化される。

【0011】次に熱処理が施されると、有機溶剤が蒸発すると共に重合反応が進行して、表面が平坦なSOG膜が形成される。

【0012】SOG膜には、一般式(1)で表されるように、シリコン化合物中に有機成分を含まない無機SOG膜と、一般式(2)で表されるように、シリコン化合物中に有機成分を含む有機SOG膜とがある。



(n, X, Y: 整数, R: アルキル基又はアリール基)
無機SOG膜は、水分及び水酸基を多量に含んでいる上に、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法によって形成されたシリコン酸化膜に比べて脆弱であり、膜厚を0.5 μm 以上にすると熱処理時にクラックが発生しやすいという欠点がある。

【0014】一方、有機SOG膜は、分子構造上、アルキル基又はアリール基で結合が閉じている部分があるため、熱処理におけるクラックの発生が抑制され、膜厚を0.5~1 μm 程度にすることができる。従って、有機SOG膜を用いれば、膜厚の大きな層間絶縁膜を得ることができ、基板上の大きな段差に対しても十分な平坦化が可能になる。

【0015】ここで、SOG膜を層間絶縁膜に採用する場合において、SOG膜の絶縁性及び機械的強度が心配な場合は、通常、水分及び水酸基を遮断する性質に加えて絶縁性及び機械的強度が高い性質を持つ絶縁膜をSOG膜の上層又は下層に介在させることが行われている。

【0016】しかしながら、このような構成であっても、水分及び水酸基を含むSOG膜を使用している以上、半導体基板上の様々な素子に影響を与える危険は払拭することができない。

【0017】後述するが、MOSTランジスタの上にシリコン酸化膜/SOG膜/シリコン酸化膜からなる3層構造の層間絶縁膜を形成した場合、シリコン酸化膜が存在するにも拘らず、SOG膜に含まれる水分や水酸基がMOSTランジスタに悪影響を与え、ランジスタの寿命を縮めることが実験において確認されている。

【0018】また、従来例にあつては、層間絶縁膜としてSOG膜を採用し、これにブランケットタングステンCVD法を用いてタングステンプラグを形成しようとした場合、ポイドが形成されたり、クラックや膜はがれが発生したりして、タングステンプラグがコンタクトホール内に不完全に形成される問題がある。

【0019】図29は有機SOG膜に形成したコンタクトホール(ビアホール)内に、ブランケットタングステンCVD法を用いてタングステンを形成した時の断面状態を断面SEM法で観察した顕微鏡写真であり、コンタクトホール内のタングステンが不完全な形状であることが分かる。これは、有機SOG膜から H_2O や CH_3 が脱離したために、 WF_6 などのタングステンを形成するための反応ガスがコンタクトホール内に十分に入ることができないことが原因と考えられる。また、後述する図25や図26に示すように、コンタクトホールにリセスが発生していることも一因である。

【0020】また、無機SOG膜に比べれば少ないものの、この有機SOG膜にも水分及び水酸基が含まれているため、これらの水分や水酸基がタングステンプラグに悪影響を与え、電気的特性の劣化、腐食などの問題が生じる恐れがある。

【0021】本発明は、半導体装置及びその製造方法に関し、デバイス特性の劣化を防止しつつ、絶縁膜による良好な平坦性を得ることを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】請求項1の半導体装置は、層間絶縁膜を介して形成された下導電部と上導電部とを接続するためのコンタクトホール内に導電性プラグを形成したもののにおいて、前記層間絶縁膜の少なくとも一部が、不純物を含有した層であるものである。

【0023】また、請求項2の半導体装置は、前記導電性プラグがタングステン材からなり、前記不純物を含有した層がポリマー材からなるものである。

【0024】また、請求項3の半導体装置の製造方法は、層間絶縁膜を介して形成された下導電部と上導電部とを接続するためのコンタクトホール内に、CVD法によって導電性プラグを形成するものであって、前記導電性プラグを形成する前に、前記層間絶縁膜の少なくとも一部の層に運動エネルギーを有する不純物を導入するものである。

【0025】また、請求項4の半導体装置の製造方法は、基板に下導電部を形成する工程と、前記下導電部の上に層間絶縁膜を堆積する工程と、前記層間絶縁膜の少なくとも一部の層に運動エネルギーを有する不純物を導入する工程と、前記層間絶縁膜に前記下導電部に通じるコンタクトホールを形成する工程と、前記コンタクトホール内にCVD法によって導電性プラグを形成する工程と、前記導電性プラグに電気的に導通するように、上導電部を形成する工程とを含むものである。

【0026】また、請求項5の半導体装置の製造方法は、前記導電性プラグがタングステン材からなり、前記不純物を導入する層が有機系ポリマーからなるものである。

【0027】また、請求項6の半導体装置の製造方法は、前記導電性プラグがタングステン材からなり、前記不純物を導入する層が無機SOG膜からなるものである。

【0028】また、請求項7の半導体装置は、基板上に形成されたトランジスタ上に不純物を含有した絶縁膜を形成したものである。

【0029】また、請求項8の半導体装置は、前記絶縁膜がポリマー材からなるものである。

【0030】また、請求項9の半導体装置は、前記トランジスタと絶縁膜との間にシリコン酸化膜などの第2の絶縁膜を設けたものである。

【0031】また、請求項10の半導体装置の製造方法は、トランジスタが形成された基板上に有機系ポリマー膜を形成する工程と、この有機系ポリマー膜に、運動エネルギーを有する不純物を導入する工程とを含むものである。

【0032】また、請求項11の半導体装置の製造方法は、前記有機系ポリマー膜に、運動エネルギーを有する不純物を導入する工程を、イオン注入により行うものである。

【0033】また、請求項12の半導体装置の製造方法は、有機系ポリマー膜を形成する前の基板表面にシリコン酸化膜などの絶縁膜を形成するものである。

【0034】また、請求項13の半導体装置の製造方法は、前記有機系ポリマー膜に運動エネルギーを有する不純物を導入した後に、熱処理を行うものである。

【0035】また、請求項14の半導体装置の製造方法は、前記有機系ポリマーとして有機SOGを用いたものである。

【0036】すなわち、SOG膜などの層間絶縁膜にイオン注入などの手法によって、不純物を含有させることにより、膜が改質されて、膜に含まれる水分や水酸基が減少し且つ膜が吸水しにくくなり、層間絶縁膜に形成したコンタクトホール内にタングステンなどの金属プラグを良好に形成することができる。

【0037】また、SOG膜などの絶縁膜にイオン注入などの手法によって、不純物を含有させることにより、膜が改質されて、膜に含まれる水分や水酸基が減少し且つ膜が吸水しにくくなり、トランジスタに悪影響を与えにくくなる。

【0038】

【発明の実施の形態】

（第1実施形態）本発明を具体化した第1の実施形態の製造方法を図1～図3に従って説明する。

【0039】工程1（図1a参照）：（100）p型

（又はn型）単結晶シリコン基板1の上にゲート絶縁膜2（膜厚：10nm）及びゲート電極3（膜厚：200nm）を形成する。そして、ゲート絶縁膜2及びゲート電極3をマスクとするイオン注入法を用いて基板1にn型（又はp型）不純物をドーピングすることにより、ソース・ドレイン領域4を自己整合的に形成してMOSトランジスタを完成する。

【0040】工程2（図1b参照）：プラズマCVD法を用いて、デバイスの全面にシリコン酸化膜5（膜厚：500nm）を形成する。尚、このプラズマCVD法で用いるガスは、モノシランと亜酸化窒素（ $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ ）、モノシランと酸素（ $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ ）、TEOS（Tetra-ethoxy-silane）と酸素（ $\text{TEOS} + \text{O}_2$ ）などであり、成膜温度は300～900℃である。

【0041】工程3（図1c参照）：シリコン酸化膜5の上に有機SOG膜6を形成する。有機SOG膜6の組成は $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3]$ で、その膜厚は400nmである。

【0042】その形成方法は、まず、前記組成のシリコン化合物のアルコール系溶液（例えば、IPA+アセトン）を基板1の上に滴下して基板を回転速度：5400rpmで20秒間回転させ、この溶液の被膜を基板1の上に形成する。このとき、そのアルコール系溶液の被膜は、基板1の上の段差に対して、その凹部には厚く、その凸部には薄く、段差を緩和するように形成される。その結果、アルコール系溶液の被膜の表面は平坦化される。

【0043】次に、窒素雰囲気中において、100℃で1分間、200℃で1分間、300℃で1分間、22℃で1分間、300℃で30分間、順次熱処理が施されると、アルコール系が蒸発すると共に重合反応が進行して、表面が平坦な有機SOG膜6が形成される。

【0044】そして、イオン注入法を用いて、アルゴンイオン（ Ar^+ ）を加速エネルギー：140keV、ドーズ量： $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ の条件で有機SOG膜6にドーピングすることで、有機成分を分解させると共に、膜中に含まれる水分及び水酸基を減少させる。その結果、有機SOG膜6は、有機成分が含まれず、水分及び水酸基が僅かしか含まれないSOG膜（以下、改質SOG膜という）7に変えられる。

【0045】工程4（図2a参照）：プラズマCVD法を用いて、改質SOG膜7の上にシリコン酸化膜8（膜厚：200nm）を形成する。シリコン酸化膜8の形成条件はシリコン酸化膜5と同じである。

【0046】工程5（図2b参照）：四フッ化炭素と水素の混合ガス系をエッチングガスとして用いる異方性エッチングを行い、ソース・ドレイン領域4の上の各膜5、7、8にビアホール9を形成する。

【0047】工程6（図2c参照）：マグネトロンスパッタ法を用い、前記ビアホール9内を含む前記シリコン

酸化膜8の上に、窒化チタン薄膜10を形成する。

【0048】工程7(図3a参照):不活性ガス(例えばAr)を用いたスパッタエッチングによって、ビアホール9内をクリーニングした後、プランケットーティングステンCVD法により、前記ビアホール9内を含む前記窒化チタン薄膜10の上に、タングステン11を形成する。

【0049】形成条件としては、温度:450℃、圧力:90Torr、使用ガス:六フッ化タングステン(WF₆、流量70sccm)+水素(H₂、流量420sccm)(ガス流量比:H₂/WF₆=6)が適当であるが、温度は425℃~475℃の範囲で、ガス流量比(H₂/WF₆)は5~70の範囲で適宜調整可能である。

【0050】工程8(図3b参照):窒化チタン薄膜10及び形成したタングステン11をシリコン酸化膜8が露出するまで異方性全面エッチバックし、タングステン11がシリコン酸化膜8とほぼ面一になるように加工することにより、前記ビアホール9内にタングステンプラグ12を形成する。このタングステンプラグ12はビアホール9内に残った窒化チタン薄膜10と共にソース・ドレイン電極となる。

【0051】工程9(図3c参照):必要に応じて、不活性ガス(例えばAr)を用いたスパッタエッチングによって、タングステンプラグ12表面の酸化膜等を除去する。

【0052】次に、マグネトロンスパッタ法を用いて、前記タングステンプラグ12及びシリコン酸化膜8の上に、Al合金膜(Al-Si(1%)-Cu(0.5%))(膜厚500nm)、Ti膜(膜厚50nm)及びTiN膜(膜厚20nm)を順次下から形成する。

【0053】そして、通常のリソグラフィ技術、ドライエッチング技術(RIE法等)により、レジスト(図示略)塗布、露光、エッチング作業を経て、アルミ合金膜、Ti膜及びTiN膜を所定形状にパターンニングして、上層金属配線13を形成する。

【0054】このように本実施形態においては、シリコン酸化膜5と改質SOG膜7とシリコン酸化膜8とからなる3層構造の層間絶縁膜14がMOSトランジスタの上に形成されている。改質SOG膜7は有機SOG膜6と同様に、分子構造上、アルキル基又はアリアル基で結合が閉じている部分があるため、熱処理時におけるクラックの発生が抑制され、膜厚を0.5~1μm程度にすることができる。

【0055】従って、改質SOG膜7を用いれば、層間絶縁膜14の膜厚を大きくすることができ、基板1上の大きな段差に対しても十分な平坦性が可能になる。

【0056】尚、各シリコン酸化膜5、8で改質SOG膜7が挟まれたサンドイッチ構造が採用されているのは、層間絶縁膜14全体としての絶縁性及び機械的強度を高めるためである。また、シリコン酸化膜5が設けら

れているのは、改質SOG膜7に僅かに含まれている水分及び水酸基がMOSトランジスタに与える影響を無くするためである。そして、シリコン酸化膜8が設けられているのは、改質SOG膜7が大気中の水分を吸収するのを防ぐためである。

【0057】また、改質SOG膜7には有機成分が含まれていないため、ビアホール9を形成するためのエッチングを、四フッ化炭素と水素の混合ガス系の雰囲気中で行うことができる。そのため、このエッチングにおいて、エッチングマスクとしてフォトリソストを用いた場合でも、そのフォトリソストが侵されることはなく、そのフォトリソストでマスクされている改質SOG膜7がエッチングされることもない。従って、微細なビアホール9を正確に形成することができる。

【0058】更に、改質SOG膜7には有機成分が含まれていないため、改質SOG膜7のエッチングレートは各シリコン酸化膜5、8と同じになる上に、エッチングマスクとして用いたフォトリソストを除去する際のアッシング処理時に改質SOG膜7が収縮することはない。

【0059】そのため、改質SOG膜7にクラックが生じることはなく、ビアホール9を形成する際にリセスが発生することはない。従って、ビアホール9内にタングステン11を十分に埋め込むことが可能になり、ソース・ドレイン電極とソース・ドレイン領域4との間のコンタクトを良好にすることができる。

【0060】尚、改質SOG膜7には有機成分が含まれず、水分及び水酸基が僅かしか含まれないため、各シリコン酸化膜5、8のいずれか一方又は双方を省いて改質SOG膜7を単層又は2層で用いることもできる。

【0061】次に、改質SOG膜7の構造及び各種特性について調べた結果を述べる。

【0062】改質SOG膜7の構造については、FT-IR法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)、TDS法(Thermal Desorption Spectroscopy)を用いて評価し、プラズマ耐性、耐熱性及び吸湿性の評価結果とあわせて検討した。改質SOG膜7の電気的特性については、アルミニウム電極を用いたMOS(Metal Oxide Semiconductor)キャパシタを作製し、高周波CV法を用いて評価した。

【0063】膜の安定性に関して、耐熱性、プラズマ耐性、水分透過性、吸湿性に着目して評価した。耐熱性は、窒素雰囲気中熱処理した前後の膜厚変化に着目して評価した。

【0064】また、TDS法を用いて脱離するガスを分析し、FT-IR法による赤外吸収スペクトル(FT-IRスペクトル)の変化と比較して検討した。

【0065】プラズマ耐性は、プラズマ(レジストをアッシングする条件)に晒した前後の膜厚変化や赤外吸収スペクトルの変化に着目して評価した。

【0066】吸湿性や水分透過性については、クリーン

ルーム内に放置した前後、及びプレッシャー・クッカー試験 (PCT) した前後の赤外吸収スペクトルの変化に着目して評価した。

【0067】各SOG膜6, 7の膜厚は、断面SEM (Scanning Electron Microscope) 法を用いて評価した。各SOG膜6, 7の電気的特性は、(100) n型単結晶シリコン基板上にアルミニウム電極を用いたMOSキャパシタを作製し、高周波CV法 (周波数: 1MHz) を用いて評価した。MOSキャパシタは、電極形成後にフォーミングガス ($H_2/N_2=1/9$) 中、450℃で15分の熱処理を施した。

(A. 改質SOG膜7の構造変化)

< A-1. 改質SOG膜7中の化学結合 (FT-IR法) > 図4に、有機SOG膜6に種々のイオンが注入された直後の赤外吸収スペクトルをFT-IR法によって測定した結果を示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー: 140KeV、ドーズ量: 1×10^{14} atoms/cm²であり、イオン注入後に300℃で30分間の熱処理が行われる。また、イオン注入後の熱処理については省略しても同様の結果を得ることができる。

【0068】図4において、グラフ3-1は有機SOG膜6の形成直後 (イオン注入が行われる前)、グラフ3-2はフッ化シリコン (SiF_3) イオンが注入された直後、グラフ3-3はフッ化ボロン (BF_2) イオンが注入された直後、グラフ3-4はアルゴンイオンが注入された直後、グラフ3-5はリンイオンが注入された直後、グラフ3-6はシリコンイオンが注入された直後、グラフ3-7はボロンイオンが注入された直後、グラフ3-8はフッ素イオンが注入された直後の改質SOG膜7の赤外吸収スペクトルである。

【0069】グラフ3-1に示すように、イオン注入前には、波数 (WAVE NUMBER): 約3000cm⁻¹と1250cm⁻¹付近に有機成分に起因する吸収ピークが見られる。尚、約3000cm⁻¹付近の吸収ピークはC-H結合の伸縮に起因し、1250cm⁻¹付近の吸収ピークはC-H結合の変角に起因するものである。

【0070】しかし、グラフ3-2~3-8に示すように、イオン注入後には、約3000cm⁻¹及び1250cm⁻¹付近に吸収ピークが見られない。また、グラフ3-2~3-8に示すように、注入するイオン種を変えても改質SOG膜7の赤外吸収スペクトルは変化しないことがわかる。従って、イオンが注入されることで、有機SOG膜6に含まれる有機成分が分解されることがわかる。

【0071】ところで、改質SOG膜7に水分及び水酸基が含まれているならば、3600cm⁻¹及び930cm⁻¹付近に水酸基に起因する吸収ピークが見られるはずである。

【0072】尚、3600cm⁻¹付近の吸収ピークはH-OH、Si-OHのO-H結合の伸縮に起因するもので

ある。しかし、グラフ3-2~3-8にはそのような吸収ピークは見られない。従って、イオンが注入された直後には、有機SOG膜6に比べて改質SOG膜7に含まれる水分及び水酸基が減少していることが分かる。

【0073】図5に、有機SOG膜6にイオンが注入された前後の赤外吸収スペクトルをFT-IR法によって測定した結果を示す。尚、イオン注入の条件及びイオン種は図4におけるそれと同じであり、イオン種を変えても改質SOG膜7の赤外吸収スペクトルは変化しない。

【0074】図5において、グラフ4-1は有機SOG膜6の形成直後、グラフ4-2はイオンが注入された直後、グラフ4-3はイオンが注入されてからクリーンルーム内で大気中に1日間晒された後、グラフ4-4はイオンが注入されてからクリーンルーム内で大気中に10日間晒された直後の改質SOG膜7の赤外吸収スペクトルである。

【0075】グラフ4-2~4-4に示すように、イオン注入が行われてから時間を経ても3600cm⁻¹及び930cm⁻¹付近の吸収ピークはほとんど大きくなならない。従って、改質SOG膜7に含まれる水分及び水酸基は時間を経ても増加しないことがわかる。

【0076】図6及び図7に、有機SOG膜6に注入するイオンのドーズ量を変化させた場合の赤外吸収スペクトルをFT-IR法によって測定した結果を示す。尚、イオン注入の条件は、図6に示すのは加速エネルギー: 30KeVの場合、図7に示すのは加速エネルギー: 140KeVの場合であり、それぞれイオン注入後に300℃で30分間の熱処理が行われる。

【0077】尚、イオン注入後の熱処理については省略しても同様の結果を得ることができる。また、注入するイオン種については図4に示したものと同じであり、イオン種を変えても改質SOG膜7の赤外吸収スペクトルは変化しない。

【0078】図6及び図7において、グラフ5-1及び6-1は有機SOG膜6の形成直後、グラフ5-2及びグラフ6-2はドーズ量: 1×10^{14} atoms/cm²、グラフ5-3及びグラフ6-3はドーズ量: 1×10^{15} atoms/cm²、グラフ5-4及びグラフ6-4はドーズ量: 1×10^{16} atoms/cm²の場合の赤外吸収スペクトルである。

【0079】グラフ5-1~6-4に示すように、イオンのドーズ量が増えるほど3600cm⁻¹及び930cm⁻¹付近の吸収ピークが小さくなっている。従って、注入されるイオンのドーズ量を増やすことにより、改質SOG膜7に含まれる水分及び水酸基が減少することがわかる。尚、ドーズ量: 1×10^{14} atoms/cm²の場合には、有機SOG膜6の形成直後よりも膜中に含まれる水分及び水酸基が増加しているが、その割合はきわめて小さい。

【0080】このように、本実施形態によれば、有機SOG膜6に含まれる水分及び水酸基が増大されないため、有機SOG膜6をエッチバックする工程を設けることなく、ピアホール9においてボイズンドピアなどの不良が起こるのを防止することができる。

【0081】図8に、有機SOG膜6にアルゴンイオンが注入された直後の赤外吸収スペクトルをFT-IR法によって測定した結果を示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー：140KeV、ドーズ量： 1×10^{15} atoms/cm²である。

【0082】改質SOG膜7では、 $-\text{CH}_3$ （約3000cm⁻¹付近）や $\text{Si}-\text{CH}_3$ （1250cm⁻¹付近）に関する吸収ピークが見られない。これは有機SOG膜6中の有機成分が分解したことを示唆している。また、 $\text{O}-\text{H}$ （3500cm⁻¹付近）や $\text{Si}-\text{O}$ （1100cm⁻¹付近）の吸収強度には、イオン注入前後で、あまり大きな変化がないことも分かる。

【0083】アルゴンは不活性な元素であるので、注入されたイオン衝撃のエネルギーが、上記過程の主たる要因であると考えられる。更に、図4に示すように、その他のイオンでも同様の結果が得られており、注入するイオン種に依存しない過程が主たる要因であることを示唆している。

(B. 改質SOG膜7の安定性)

<B-1. 耐熱性>耐熱性の指標として、まず、改質SOG膜7の膜厚減少に着目して評価した。図9に、有機SOG膜6にアルゴンイオンを注入して形成した改質SOG膜7を窒素雰囲気中で30分間の熱処理を施したときの膜厚変化について示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー：140KeV、ドーズ量： 1×10^{15} atoms/cm²である。

【0084】有機SOG膜6に熱処理を施した場合、熱処理温度が高くなるに従って膜厚が減少する。この膜厚減少は、熱処理温度が高くなるにしたがって膜が緻密になることが原因であると考えられる。一方、改質SOG膜7は800℃で熱処理しても膜厚が減少しない。また、改質SOG膜7の膜厚は有機SOG膜6を800℃で熱処理した場合の膜厚と同程度になっている。これから、改質SOG膜7では、有機SOG膜6を800℃で熱処理した場合と同程度まで膜が緻密化していることが分かる。

<B-2. 残留ストレス>図10に、有機SOG膜6を微細なライン状に加工した後に、アルゴンイオンを注入して改質SOG膜を形成した場合(Ar⁺implantation)、窒素雰囲気中で30分間の熱処理を施した場合(Thermal treatment)及び酸素プラズマに晒した場合(Oxygen plasma)のそれぞれの膜の水平方向(Horizontal)及び垂直(Vertical)方向の収縮率を測定した結果を示す。

【0085】熱処理や酸素プラズマ処理の場合は水平方向及び垂直方向共に収縮するが、イオン注入の場合は、

垂直方向(膜厚方向)には収縮するが、水平方向(膜幅方向)には収縮しないことが分かる。この結果は、有機SOG膜6にイオンを注入すると、膜は緻密になるが膜内にはストレスがあまり残らないことを示している。実際に残留ストレスを測定したところ、約 -4×10^8 dyn e/cm²と低い値であった(例えば、TEOSと酸素とを用いたプラズマCVD法によって形成したシリコン酸化膜にイオン注入した場合の残留ストレスは約 -2×10^8 dyne/cm²である)。更に、有機SOG膜6を深さ600nm程度まで一度に改質しても、クラックや膜はがれは発生しなかった。

<B-2. 熱脱離ガス特性>図11に、有機SOG膜6にアルゴンイオンを注入して形成した改質SOG膜7を窒素雰囲気中で30分間の熱処理を施し、FT-IR法を用いて評価した結果を示す。

【0086】400℃以上の熱処理では、温度を上げるに従って、 $\text{Si}-\text{H}$ に関する予測される吸収ピーク(900cm⁻¹付近と2100~2300cm⁻¹)が徐々に減少していることが分かる。

【0087】図12に、改質SOG膜7を窒素雰囲気中で30分間の熱処理を施し、TDS法を用いて評価した結果を示す。尚、イオンの注入条件は、ドーズ量： 1×10^{15} atoms/cm²、加速エネルギー：140KeVである。

【0088】400℃以上の熱処理では、水素の脱離が観測される。FT-IR法で観測された $\text{Si}-\text{H}$ に関する予測される吸収ピークの挙動と傾向が一致するので、 $\text{Si}-\text{H}$ から解離した水素がTDS分析で観測されたものと考えられる。この結果、900cm⁻¹付近と2100~2300cm⁻¹との吸収は、 $\text{Si}-\text{H}$ に関する吸収と考えられる。

【0089】イオンを注入することで形成される $\text{Si}-\text{H}$ 結合の形成過程には、イオン衝撃によって解離した水素(①メチル基を構成する炭素から解離した水素、② $\text{Si}-\text{OH}$ 又は H_2O から解離した水素)が関係していると考えられる。すなわち、酸素や炭素が解離することによって形成されたシリコンのダングリングボンドを、①又は②の水素が終端していると考えられる。

【0090】さらに、TDS法を用いて改質SOG膜7と有機SOG膜6とを比較したところ、改質SOG膜7における各m/eの相対強度は、 H_2 (m/e=2)：13、 C_2H_2 (m/e=26)：0.1、 H_2O (m/e=18)：2.4、 CO_2 (m/e=44)：2.5である。

【0091】一方、有機SOG膜6における各m/eの相対強度は、 H_2 、 CH_4 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 と同じ1.0である。このように、改質SOG膜7の方が、 H_2O (m/e=18)や CH_4 (m/e=16, 15)に関する脱離が少なく、 H_2 (m/e=2)や CO_x (m/e=28, 44)が多いことが分かった。

<B-4. プラズマ耐性>酸素プラズマ耐性の指標として、改質SOG膜7の膜厚減少に着目して評価した。図

13に、有機SOG膜6にアルゴンイオンを注入して形成した改質SOG膜7を酸素プラズマに晒したときの膜厚変化について示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー： 140 KeV 、ドーズ量： $1 \times 10^{15}\text{ atoms/cm}^2$ である。

【0092】有機SOG膜6を酸素プラズマに晒した場合、膜厚が16%減少したのに対して、改質SOG膜7を酸素プラズマに晒した場合は、膜厚が減少しないことが分かった。但し、改質SOG膜7の膜厚は有機SOG膜6に比べて25%減少している。以上の結果から、有機成分が分解して消滅するような条件でイオン注入した場合、酸素プラズマ耐性の優れた膜に改質されていることが分かった。また、酸素プラズマに晒した場合よりもイオン注入した場合の方が膜厚減少が大きいことから、イオン注入の方が膜の密度が大きいと考えられる。

【0093】次に、イオン注入法を用いて膜表面だけを改質した場合のアッシング耐性を評価した。図14に、アッシング処理前後の赤外吸収スペクトルをFT-IR法で測定した結果を示す。アッシングは、 μ 波ダウンス・フローを用いて、膜厚 $10\mu\text{m}$ のレジストを除去できる条件で行った。

【0094】図14から、注入エネルギー 20 KeV でアルゴンイオンを注入した場合、改質SOG膜の内部の有機SOG膜は改質されずに残っていることが分かった。更に、この試料に対してアッシング処理を施しても、下地の有機SOG膜6のメチル基の量が低下しないことが分かった。この結果、イオンをドーズする深さが浅い領域であっても、アッシング耐性が向上することが分かった。

<B-5. 水分透過性と吸湿性>有機SOG膜6を酸素プラズマに晒すと有機成分が分解することが知られているが、その場合には、膜中成分が増大すること、及びSi-Oに関する赤外吸収強度が増加することが既に知られている。

【0095】そこで、イオン注入で改質された改質SOG膜7、酸素プラズマに晒された有機SOG膜6、改質していない有機SOG膜6の吸湿性について比較した。

【0096】図15に、それぞれの処理前後、及び処理後にクリーンルーム内で大気中に放置し、膜中の水分を評価した結果を示す。膜中の水分量は、赤外吸収スペクトルのO-H基に関する吸収(3500 cm^{-1} 付近)の面積強度を指標とした。このときのイオン種はアルゴンであり、注入エネルギーは 140 KeV である。酸素プラズマに晒した場合、処理前後での水分増加だけでなく、1日後でも水分が増加していることが分かる。一方、イオン注入の場合には、イオン注入後に増加していないだけでなく、クリーンルーム内で大気に放置しても水分の増加は小さい。更に、イオン注入した場合、改質しなかったものよりも吸湿が少なかった。

【0097】図16に、改質SOG膜7の水分の透過性

について調べる目的で、プレッシャー・クッカー試験(PCT)(加温試験のことで、本実施形態では、条件として、 120°C 、2気圧の飽和蒸気圧雰囲気で行った)した結果を示す。FT-IR法を用いて、有機SOG膜6中のO-Hに関する吸収ピーク(3500 cm^{-1} 付近)の面積強度を求め、PCT時間との関係をプロットした。

【0098】イオン注入法を用いて極表面だけを改質した試料($\text{Ar}^+20\text{ KeV}$)を作製し、膜全体を改質したもの($\text{Ar}^+140\text{ KeV}$)や改質しなかったものと比較した結果、以下のことが分かった。

【0099】(1)改質していない有機SOG膜6をPCTした場合、 3500 cm^{-1} 付近(O-Hに関する)の吸収強度が劇的な増加を示す。

【0100】(2)改質した膜では、 3500 cm^{-1} 付近(O-Hに関する)の吸収強度の増加は小さい。膜表面だけを改質した試料でも、膜全体を改質したものと同程度である。

【0101】(3)膜表面だけを改質した場合、膜内部には改質されていない部分が存在するので、PCTした膜内部の未改質の部分まで水分が到達すると(1)のような変化を示すことが予測される。しかし、今回のPCT時間の範囲(60時間後まで)では変化は小さかった。

【0102】以上の結果から、イオンを注入することで、水分の透過性を抑制する層を形成できたと考えられる。

【0103】次に、以下の各種特性について調べた結果を述べる。図17及び図18に、改質SOG膜7におけるドーズ量の違いによるC-V特製の変化を示す。これより、ドーズ量は $1 \times 10^{15}\text{ atoms/cm}^2$ 以上必要であることが分かる。

【0104】図19に、改質SOG膜7におけるリーク電流のドーズ量依存性を示す。但し、有機SOG膜6の膜厚は、イオン注入無し、ドーズ量： $1 \times 10^{15}\text{ atoms/cm}^2$ 、 $1 \times 10^{16}\text{ atoms/cm}^2$ については 2500 A であり、ドーズ量： $1 \times 10^{14}\text{ atoms/cm}^2$ については 3000 A である。ドーズ量： $1 \times 10^{14}\text{ atoms/cm}^2$ では、有機SOG膜の膜厚が厚いにも関わらずリーク電流が多いことから、膜質が悪いことが分かる。

【0105】図20に、改質SOG膜7におけるドーズ量の違いによる赤外吸収スペクトルの変化を示す。イオン注入無し(有機SOG膜6)、ドーズ量： $1 \times 10^{14}\text{ atoms/cm}^2$ ではC-Hのピークが大きく、有機成分が多く残っている。また、ドーズ量： $1 \times 10^{14}\text{ atoms/cm}^2$ ではO-Hのピークが大きいことから、膜が水分を吸収するか又は膜中で水分が生成されていることが分かる。それに対して、ドーズ量： $1 \times 10^{15}\text{ atoms/cm}^2$ 、 $1 \times 10^{16}\text{ atoms/cm}^2$ では、O-Hのピークが小さいことから、水分が少ない良質な膜であることが分かる。

【0106】図21に、改質SOG膜7の熱処理による

C-V特性の変化を示す。改質SOG膜7は熱処理を施してもC-Vカーブがほとんど変化しないことから、熱的に安定であることが分かる。但し、熱処理を施すと、ヒステリシスは若干大きくなる。

【0107】図22に、熱処理温度の違いによる酸素プラズマ耐性を示す。改質SOG膜7は酸素プラズマ処理を施して熱処理温度を上げて、誘電率がほとんど変化しない。これより、良質で安定な膜であることが分かる。

【0108】図23に、ドーズ量の違いによる酸素プラズマ耐性を示す。ドーズ量： 1×10^{14} atoms/cm²では酸素プラズマ処理を施すと誘電率が大幅に増加し、イオン注入無し（有機SOG膜6）と同程度になる。これより、酸素プラズマ耐性を向上させるには、有機SOG膜6中の有機成分をイオン注入によって分解することが重要であることが分かる。

【0109】図24に、有機SOG膜6にアルゴンイオンを注入して形成した改質SOG膜7を酸素プラズマに晒した場合に、アルゴンイオンのドーズ量を変化させたときの膜厚変化について示す。尚、酸素プラズマ処理の条件は、マイクロウェーブダウンフロー装置を用い、マイクロウェーブ出力：1000W、ガス種：酸素、窒素、水素の混合ガス、圧力：400Pa、処理温度：220℃、処理時間：2.5min、イオン注入の加速エネルギー：140KeVである。

【0110】図13でも説明したように、有機SOG膜6を酸素プラズマに晒した場合には膜厚が大きく減少する。また、改質SOG膜7を酸素プラズマに晒した場合でも、ドーズ量： 1×10^{14} atoms/cm²のときにやはり膜厚が減少する。従って、酸素プラズマに晒した際における改質SOG膜7の膜収縮を防止するには、ドーズ量が 1×10^{15} atoms/cm²以上必要なことが分かる。

【0111】図25は、加速エネルギー：20KeV、アルゴンイオンのドーズ量： 1×10^{15} atoms/cm²の場合におけるピアホール9の断面状態を断面SEM法で観察した顕微鏡写真である。また、図26は、加速エネルギー：90KeV、アルゴンイオンのドーズ量： 1×10^{15} atoms/cm²の場合におけるピアホール9の断面状態を断面SEM法で観察した顕微鏡写真である。また、図27は、加速エネルギー：140KeV、アルゴンイオンのドーズ量： 1×10^{15} atoms/cm²の場合におけるピアホール9の断面状態を断面SEM法で観察した顕微鏡写真である。

【0112】図25及び図26ではリセスが発生しているのに対し、図27ではリセスが発生していない。

【0113】以上の結果から、改質SOG膜7の膜収縮を防止するには、加速エネルギーが140KeV以上、アルゴンイオンのドーズ量が 1×10^{15} atoms/cm²以上必要であることが分かる。

【0114】図28に、図12と同様の条件でH₂O(m/

e=18)についてTDS法を用いて評価した結果を示す。

図12でも説明したように、改質SOG膜7はH₂O(m/e=18)やCH₃(m/e=15)に関する脱離が少ないことが分かる。

【0115】図29及び図30は、ピアホール9内にブランケットタングステンCVD法を用いて、タングステンプラグ12を形成した場合の断面状態を断面SEM法で観察した顕微鏡写真である。図29は前述した通り有機SOG膜6にイオン注入を行わない場合、図30は有機SOG膜6にアルゴンイオンを注入して改質SOG膜7を形成した場合（ドーズ量： 1×10^{15} atoms/cm²、加速エネルギー：140KeV）である。

【0116】図29に示すように、アルゴンイオンを注入しない場合には、ピアホール9内に十分にタングステンプラグ12が埋め込まれていない。一方、図30に示すように改質SOG膜7ではピアホール9内がタングステンプラグ12で完全に埋め込まれている。これは図12及び図28に示すように、改質SOG膜7ではH₂OやCH₃に関する脱離が少ないためであると考えられる。

【0117】図31に、タングステンプラグ又はアルミ電極が形成されたピアホール9を1000個シリーズに接続した場合の抵抗値のばらつきを示す。図31aは有機SOG膜6にイオン注入を行わないでピアホール9及びアルミ電極を形成した場合、図31bはアルゴンイオンを注入した改質SOG膜7にピアホール9及びアルミ電極を形成した場合、図31cはアルゴンイオンを注入した改質SOG膜7にピアホール9及びタングステンプラグを形成した場合である。

【0118】尚、ピアホールの直径は0.7μmである。

【0119】改質SOG膜7の場合の抵抗値は、有機SOG膜6の場合の抵抗値に比べて、はるかに小さくなっていることが分かる。

【0120】次に、図32～図36は、図1～図3に示したようなNMOSトランジスタの上にシリコン酸化膜8/有機SOG膜6（改質SOG膜7）/シリコン酸化膜5からなる層間絶縁膜を形成したテストデバイスを用いて、各種実験を行った結果を示している。

【0121】図32はNMOSトランジスタのホットキャリア寿命（Gm（相互コンダクタンス）がある一定の割合劣化するまでの時間のこと、トランジスタの寿命を示すパラメータの1つ）のドレイン電圧依存性を示したもので、イオン注入していない有機SOG膜を用いたものに比べ、改質SOG膜7を用いたもの（特に、加速エネルギーを140keVとしたもの）は、ホットキャリア寿命が約2桁延びることが分かる。

【0122】図33及び図34は加速試験（200℃の温度条件下で、テストデバイスのトランジスタに5Vの電圧を2時間印加し続ける試験）の前後におけるしきい

値 V_t を示したもので、図 33 は加速試験前のしきい値 V_t を、図 34 は加速試験前後のしきい値 V_t の変化量をそれぞれ示している。

【0123】図 33 に示すように、加速試験前にあっては、イオン注入していない有機 SOG 膜を用いたものも改質 SOG 膜 7 を用いたものもほとんどしきい値に変化がない。

【0124】ところが、図 34 に示すように、イオン注入していない有機 SOG 膜を用いたものが、試験の前後でしきい値 V_t が大幅に変化するのに対し、改質 SOG 膜 7 を用いたもの（特に、加速エネルギーを 140 keV としたもの）は、ゲート長に関係なくしきい値 V_t の変化がほとんど見られない。この結果は、MOS トランジスタのしきい値特性が長期にわたり安定することを示している。

【0125】図 35 は図 34 と同様の加速試験の前後におけるトランジスタの G_m の変化量を示したものである。

【0126】イオン注入していない有機 SOG 膜を用いたものが、試験の前後で G_m が大幅に変化するのに対し、改質 SOG 膜 7 を用いたもの（特に、加速エネルギーを 140 keV としたもの）は、ゲート長に関係なく G_m の変化はほとんど見られない。この結果は、MOS トランジスタの G_m が長期にわたり安定することを示している。

【0127】尚、図 31～図 35 において、改質 SOG 膜 7 を加速エネルギーが 20 keV の条件で形成したものは、加速エネルギーが 140 keV の条件で形成したものに比べて、その改善効果はわずかである。これは、図 36 の通り、加速エネルギー（注入エネルギー）が有機 SOG 膜の改質深さとほぼ正の相関関係にあり、加速エネルギーが 20 keV の場合には、有機 SOG 膜 6 の表層（約 50 nm）のみ改質されたためと考えられる。

（第 2 実施形態）本発明を具体化した第 2 の実施形態の製造方法を図 37～図 39 に従って説明する。尚、本実施形態において、第 1 実施形態と同じ構成部材については同じ符号を用いその詳細な説明を省略する。

【0128】工程 (1)（図 37 a 参照）：p 型（又は n 型）単結晶シリコン基板 1 の上にゲート絶縁膜 2、ゲート電極 3 及びソース・ドレイン領域 4 を形成して MOS トランジスタを完成する。そして、デバイスの全面に層間絶縁膜 21 を形成し、ソース・ドレイン領域 4 上の層間絶縁膜 21 にビアホール 22 を形成する。その後、スパッタ法を用いてビアホール 22 内を含むデバイスの全面にアルミ膜を堆積し、そのアルミ膜が所望のパターンになるように異方性エッチングを行って、ソース・ドレイン電極（ソース・ドレイン配線）15 を形成する。

【0129】工程 (2)（図 37 b 参照）：デバイスの全面にシリコン酸化膜 5 を形成する。

工程 (3)（図 37 c 参照）：シリコン酸化膜 5 の上に有機

機 SOG 膜 6 を形成した後、イオン注入によって、有機 SOG 膜 6 を、改質 SOG 膜 7 に変える。

【0130】工程 (4)（図 38 a 参照）：改質 SOG 膜 7 の上にシリコン酸化膜 8 を形成する。

【0131】工程 (5)（図 38 b 参照）：四フッ化炭素と水素の混合ガス系をエッチングガスとして用いる異方性エッチングを行い、ソース・ドレイン領域 4 の上の各膜 5、7、8 にビアホール 9 を形成する。

【0132】工程 (6)（図 38 c 参照）：マグネトロンスパッタ法を用い、前記ビアホール 9 内を含む前記シリコン酸化膜 8 の上に、窒化チタン薄膜 10 を形成する。

【0133】工程 (7)（図 39 a 参照）：不活性ガス（例えば Ar）を用いたスパッタエッチングによって、ビアホール 9 内をクリーニングした後、ブランケットタングステン CVD 法により、前記ビアホール 9 内を含む前記窒化チタン薄膜 10 の上に、タングステン 11 を形成する。

【0134】工程 (8)（図 39 b 参照）：前記窒化チタン薄膜 10 及び形成したタングステン 11 をシリコン酸化膜 8 が露出するまで異方性全面エッチバックし、タングステン 11 がシリコン酸化膜 8 とほぼ面一になるように加工することにより、前記ビアホール 9 内にタングステンプラグ 12 を形成する。

【0135】工程 (9)（図 39 c 参照）：必要に応じて、不活性ガス（例えば Ar）を用いたスパッタエッチングによって、タングステンプラグ 12 表面の酸化膜等を除去する。

【0136】次に、マグネトロンスパッタ法を用いて、前記タングステンプラグ 12 及びシリコン酸化膜 8 の上に、Al 合金膜、Ti 膜及び TiN 膜を順次下から形成する。

【0137】そして、通常のリソグラフィ技術、ドライエッチング技術（RIE 法等）により、レジスト（図示略）塗布、露光、エッチング作業を経て、アルミ合金膜、Ti 膜及び TiN 膜を所定形状にパターンニングして、上層金属配線 13 を形成する。

【0138】このように、本実施形態では、ソース・ドレイン配線 15 の上に、層間絶縁膜 14 を介して配線 13 を形成する。この場合でも、MOS トランジスタ及びソース・ドレイン配線 15 に悪影響を与えることなく、第 1 実施形態と同様の作用、効果を得ることができる。

【0139】本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、以下のように実施しても同様の作用効果を得ることができる。

【0140】1) 有機 SOG 膜 6 に代えて、ポリイミドやシロキサン組成されたポリイミドなどを用いる。有機 SOG 膜を含め、これらは総称して有機系ポリマー（又は有機系回転塗布膜）と呼ばれる。

【0141】2) 各シリコン酸化膜 5、8 をプラズマ CVD 法以外の方法（常圧 CVD 法、減圧 CVD 法、EC

RプラズマCVD法、光励起CVD法、TEOS-CVD法、PVD法など)によって形成されたシリコン酸化膜を用いる。この場合、常圧CVD法で用いられるガスはモノシランと酸素($\text{SiH}_4 + \text{O}_2$)であり、成膜温度は400℃以下である。また、減圧CVD法で用いられるガスはモノシランと亜酸化窒素($\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$)であり、成膜温度は900℃以下である。

【0142】3)各シリコン酸化膜5、8を、水分及び水酸基を遮断する性質に加えて機械的強度が高い性質を持つ他の絶縁膜(シリコン窒化膜、シリケートガラス膜など)に置き代える。その絶縁膜はCVD法やPVD法などどのような方法によって形成してもよい。

【0143】4)ソース・ドレイン電極10および配線23を、アルミ以外の導電材料(銅、金、銀、シリサイド、高融点金属、ドーパドポリシリコン、窒化チタン(TiN)、タングステンチタン(TiW)などの合金)及びそれらの積層構造で形成する。

【0144】5)改質SOG膜7に熱処理を施す。この場合、改質SOG膜7中のダングリングボンドが少なくなるため、吸湿性が更に小さくなり、水分の透過も更に少なくなる。

【0145】6)有機SOG膜6の組成を一般式(2)で表されるものに置き代える。

【0146】7)有機SOG膜6の組成を一般式(1)で表される無機SOG膜に置き換え、その無機SOG膜にイオン注入を行う。この場合には、無機SOG膜に含まれる水分及び水酸基を減少させることができる。

【0147】8)改質SOG膜7をパッシベーション膜としても使用する。この場合、デバイスを機械的・化学的に確実に保護することが可能な優れたパッシベーション膜を得ることができる。

【0148】9)上記実施形態では、有機SOG膜6に注入するイオンとしてアルゴンイオンを用いたが、結果として有機SOG膜6を改質するものであればどのようなイオンを用いてもよい。

【0149】具体的には、アルゴンイオン、ポロンイオン、窒素イオンがもっとも適している。また、これら以外にも以下に示すイオンも十分に効果が期待できる。

【0150】① アルゴン以外の不活性ガスイオン(ヘリウムイオン、ネオンイオン、クリプトンイオン、キセノンイオン、ラドンイオン)。不活性ガスは有機SOG膜6と反応しないため、イオン注入によって悪影響が生じる恐れが全くない。

【0151】② ポロン及び窒素以外のIII b, IV b, V b, VI b, VII bの各族の元素単体イオン及びそれらの化合物イオン。特に、酸素、アルミ、イオウ、塩素、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、臭素、アンチモン、ヨウ素、インジウム、スズ、テルル、鉛、ビスマスの元素単体イオン及びそれらの化合物イオン。

【0152】この中で、金属元素イオンについては、イ

オン注入後の有機SOG膜6の誘電率が低下する可能性があるが、その量はごく僅かであるため、特に高い誘電率の層間絶縁膜が要求される場合以外には実用上問題ない。

【0153】③ IV a族, V a族の元素単体イオン及びそれらの化合物イオン。特に、チタン、バナジウム、ニオブ、ハフニウム、タンタルの元素単体イオン及びそれらの化合物イオン。IV a族, V a族の元素の酸化物は誘電率が高いため、イオン注入後の有機SOG膜6の誘電率を高くすることができる。

【0154】④ 各イオンを複数種類組み合わせる。この場合、各イオンの相乗作用により更に優れた効果を得ることができる。

【0155】10)上記実施形態では、有機SOG膜6にイオンを注入しているが、イオンに限らず、運動エネルギーを有する原子、分子、粒子であればよい(本発明ではこれらを総称して不純物とする)。

【0156】11)スパッタリングの方法として、マグネトロンスパッタリング以外に、ダイオードスパッタリング、高周波スパッタリング、四極スパッタリング等のようなものであってもよい。

【0157】12)スパッタエッチングの方法として、不活性ガスを用いる以外に、反応性ガス(例えば CCl_4 、 SF_6)を用いた反応性イオンビームエッチング(RIBE、反応性イオンミリングとも呼ばれる)を用いてもよい。

【0158】13)タングステンプラグ12を他の金属(アルミニウム、ニッケル、銅、モリブデン等)によるプラグに置き換えてもよい。

【0159】14)窒化チタンは、ブランケットータングステンCVDによりタングステンを成長させる際に、タングステンの核が容易に形成され、タングステンが良好に成長する。同様の特性を持つものとして、窒化チタン薄膜10に代えて、チタンタングステン(TiW)などのチタン化合物を用いる。このようなチタン化合物は、低いコンタクト抵抗が得られ、且つ基板との密着性もよい。また、タングステン単体を用いてもよい。

【0160】15)シリコン酸化膜8を省略する。

【0161】

【発明の効果】本発明にあっては、SOG膜などの絶縁膜に不純物を含有させることにより、膜が改質されて、膜に含まれる水分や水酸基が減少しかつ膜が吸水しにくくなるので、この改質膜に形成したコンタクトホール内に導電性プラグを良好に形成することができ、また、導電性プラグやトランジスタに悪影響を与えにくくなる。

【0162】従って、デバイス特性の劣化を防止しつつ、絶縁膜による良好な平坦性をも維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を具体化した第1の実施形態に係る半導

体装置の製造過程を示す概略断面図である。

【図 2】本発明を具体化した第 1 の実施形態に係る半導体装置の製造過程を示す断面図である。

【図 3】本発明を具体化した第 1 の実施形態に係る半導体装置の製造過程を示す断面図である。

【図 4】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 5】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 6】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 7】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 8】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 9】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 10】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 11】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 12】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 13】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 14】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 15】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 16】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 17】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 18】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 19】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 20】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 21】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 22】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 23】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特

性図である。

【図 24】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 25】第 1 及び第 2 の実施形態におけるデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真である。

【図 26】第 1 及び第 2 の実施形態におけるデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真である。

【図 27】第 1 及び第 2 の実施形態におけるデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真である。

【図 28】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 29】第 1 及び第 2 の実施形態におけるデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真である。

【図 30】第 1 及び第 2 の実施形態におけるデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真である。

【図 31】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 32】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 33】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 34】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 35】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 36】第 1 及び第 2 の実施形態を説明するための特性図である。

【図 37】本発明を具体化した第 2 の実施形態に係る半導体装置の製造過程を示す断面図である。

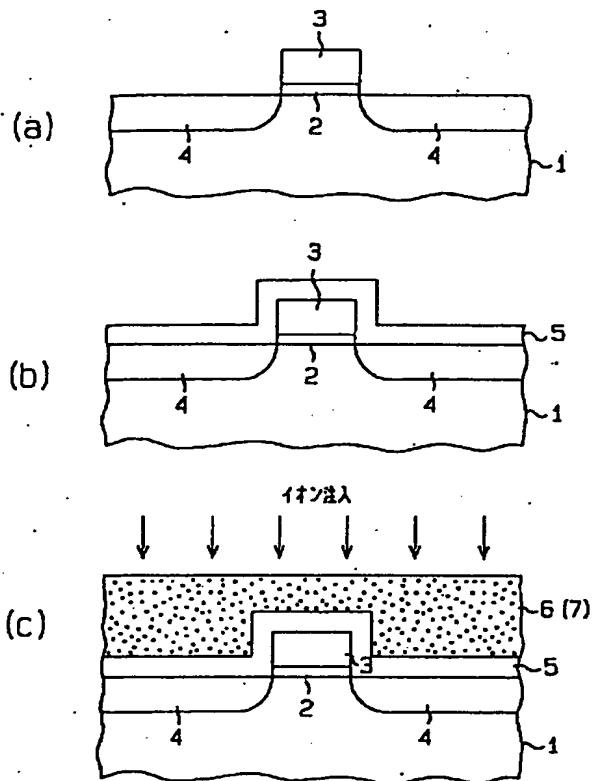
【図 38】本発明を具体化した第 2 の実施形態に係る半導体装置の製造過程を示す断面図である。

【図 39】本発明を具体化した第 2 の実施形態に係る半導体装置の製造過程を示す断面図である。

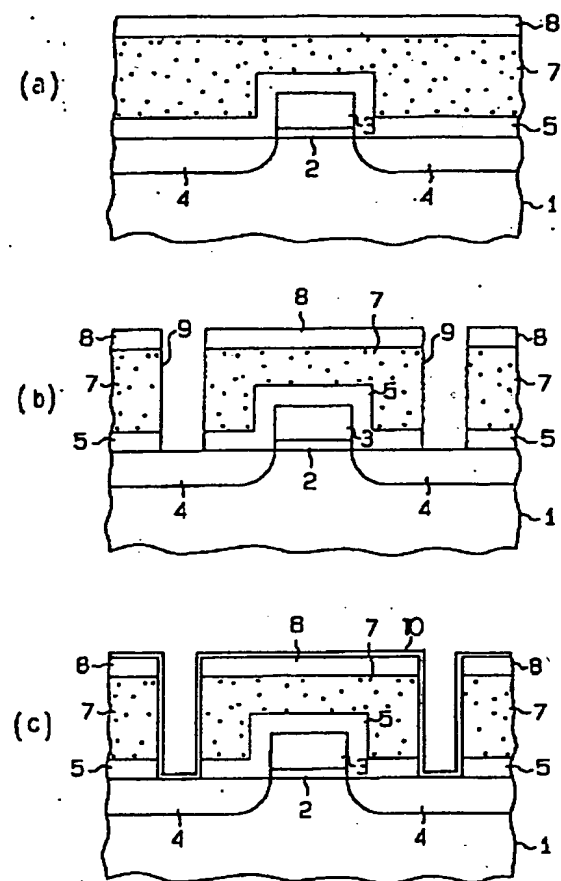
【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 4 ソース・ドレイン領域（下導電部）
- 5 シリコン酸化膜（絶縁膜、第 2 の絶縁膜）
- 6 有機 SOG 膜（有機系ポリマー）
- 7 改質 SOG 膜
- 12 タングステンプラグ（導電性プラグ）
- 13 上層金属配線（上導電部）
- 14 層間絶縁膜
- 15 ソース・ドレイン電極（下導電部）

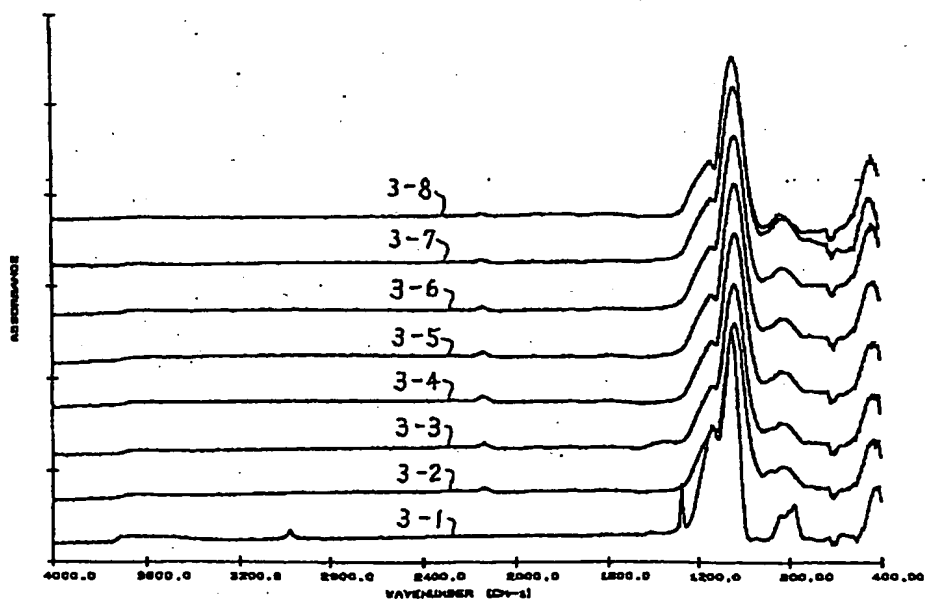
【図 1】



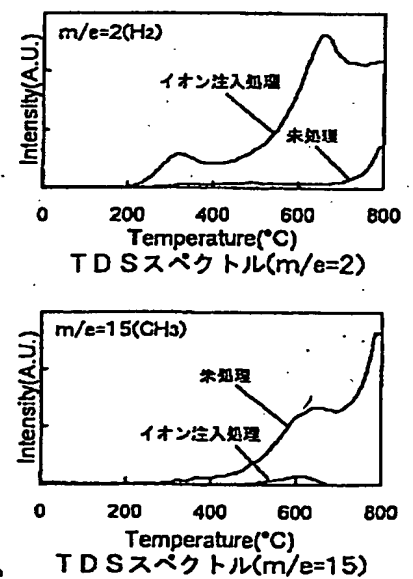
【図 2】



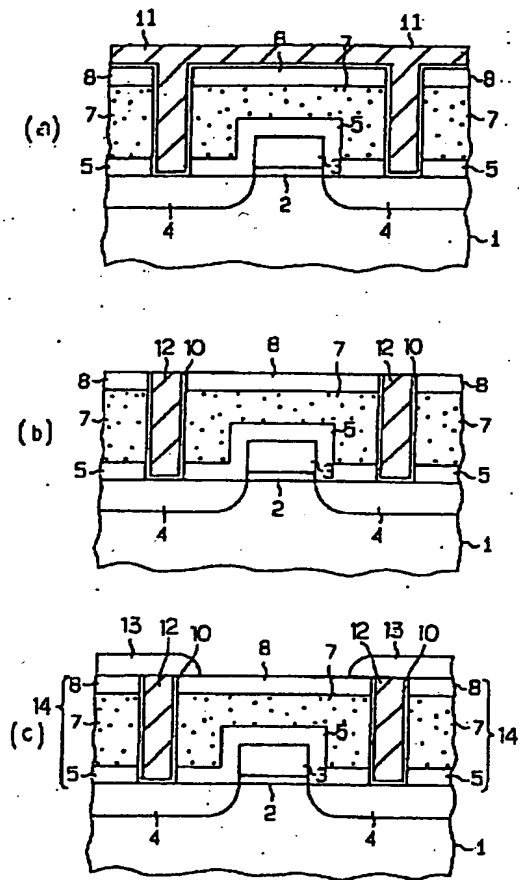
【図 4】



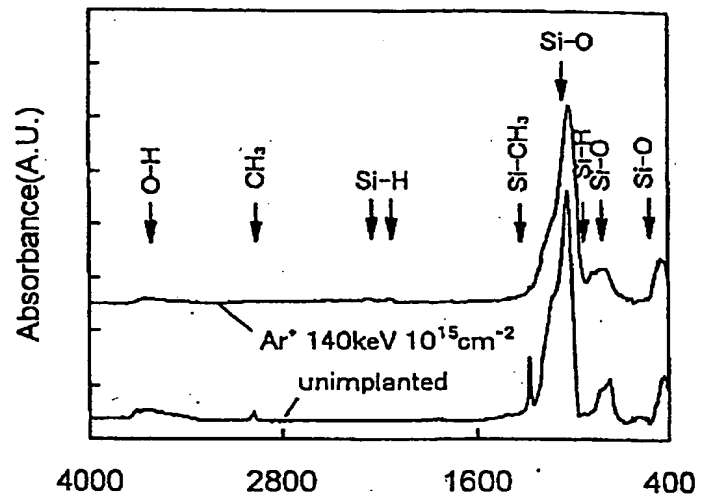
【図 12】



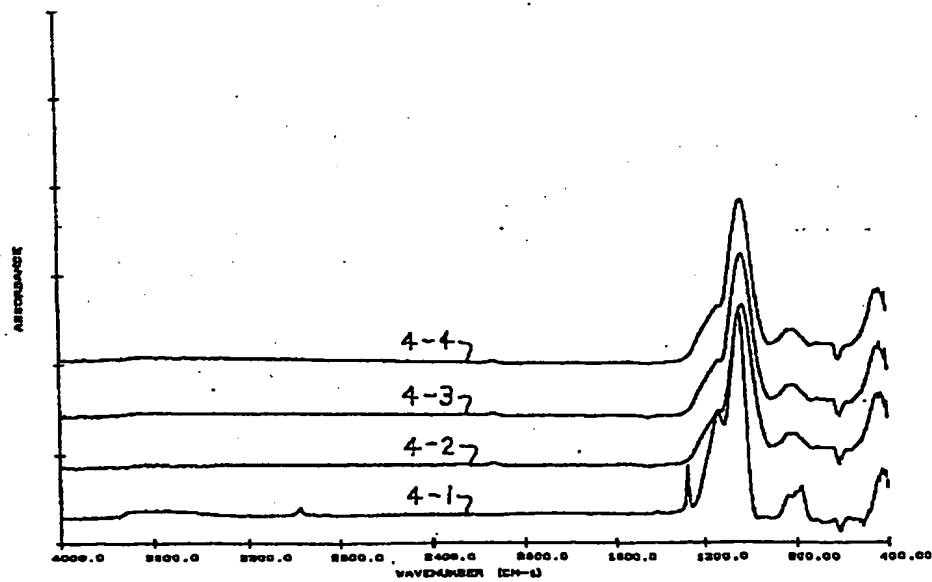
【図 3】



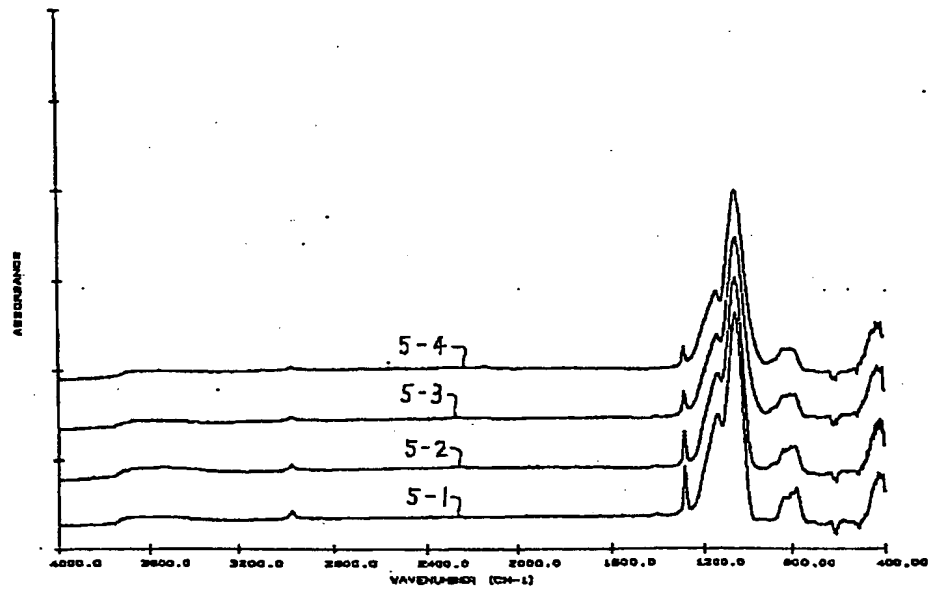
【図 8】



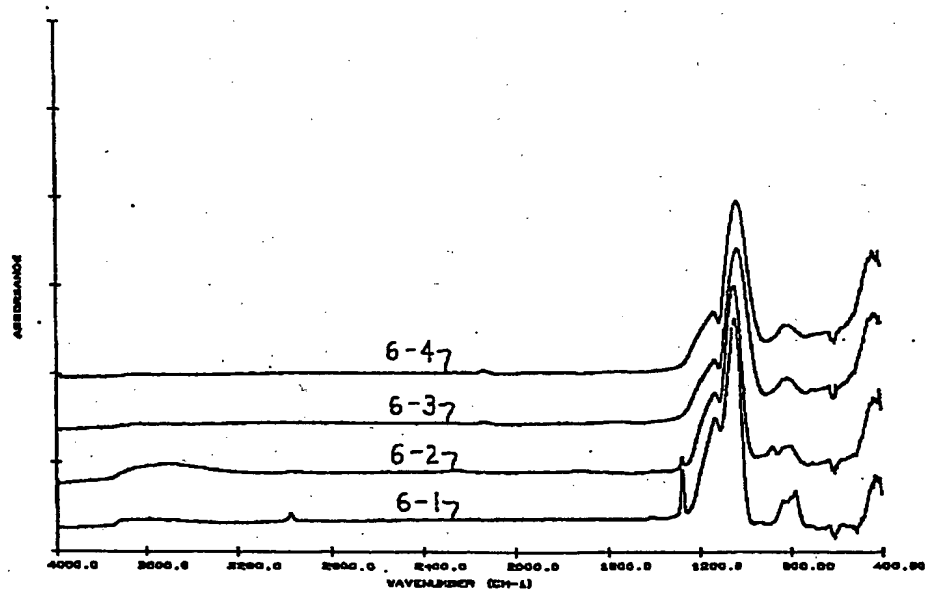
【図 5】



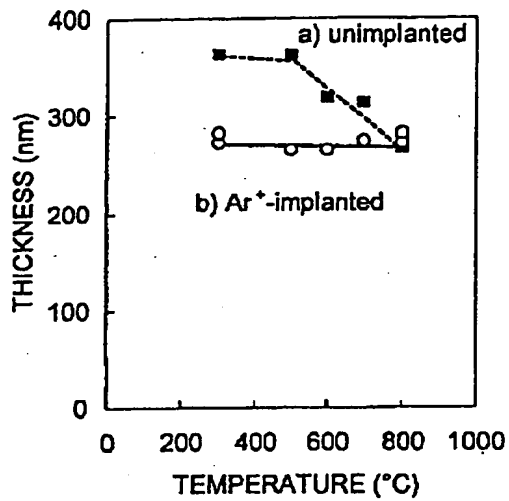
【図 6】



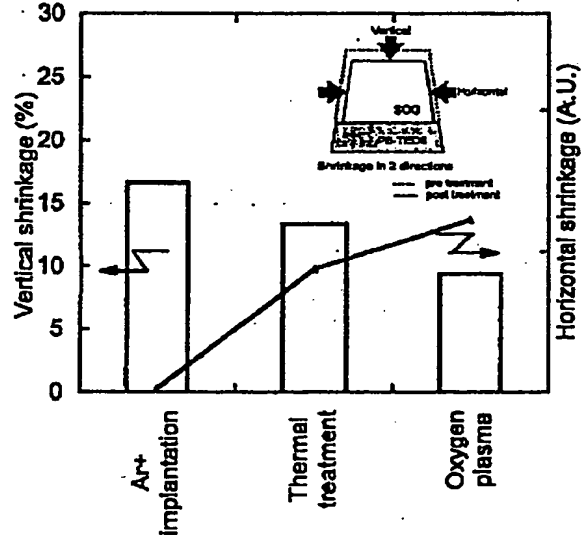
【図 7】



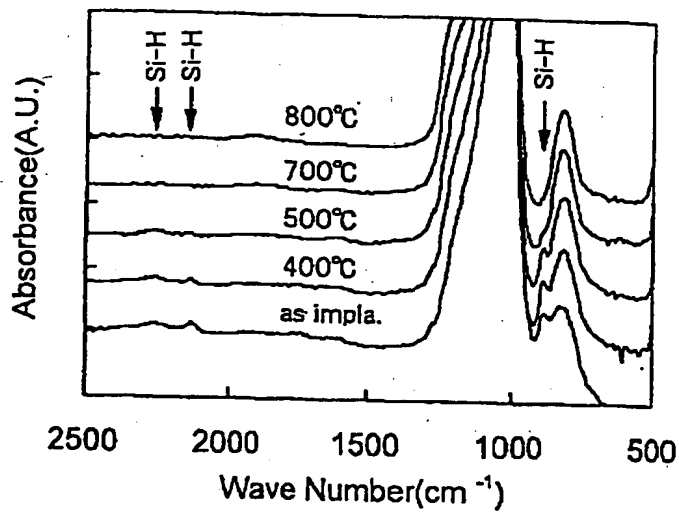
【図 9】



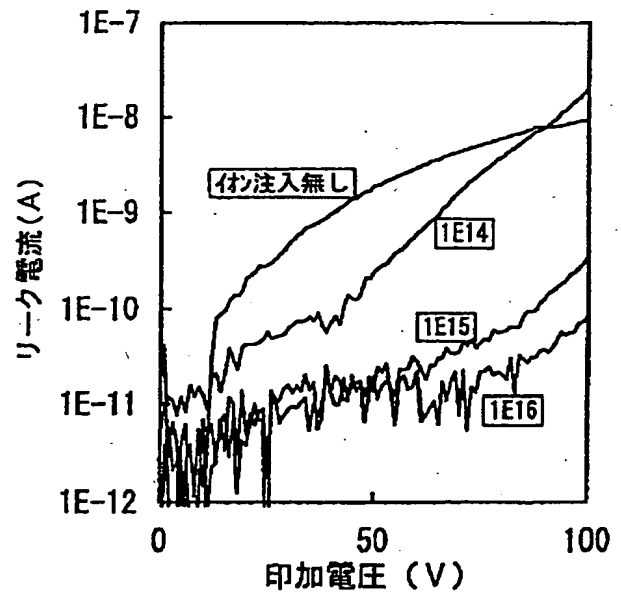
【図 10】



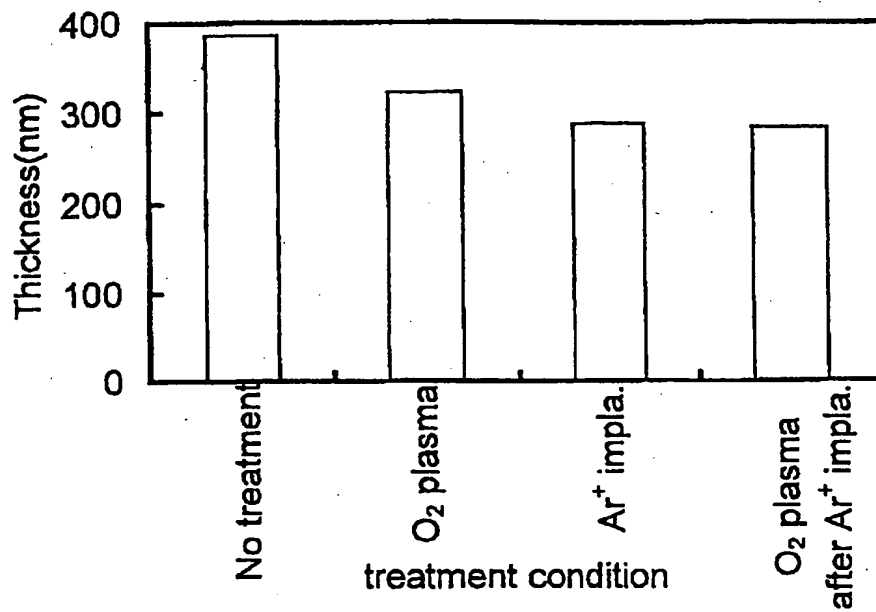
【図 11】



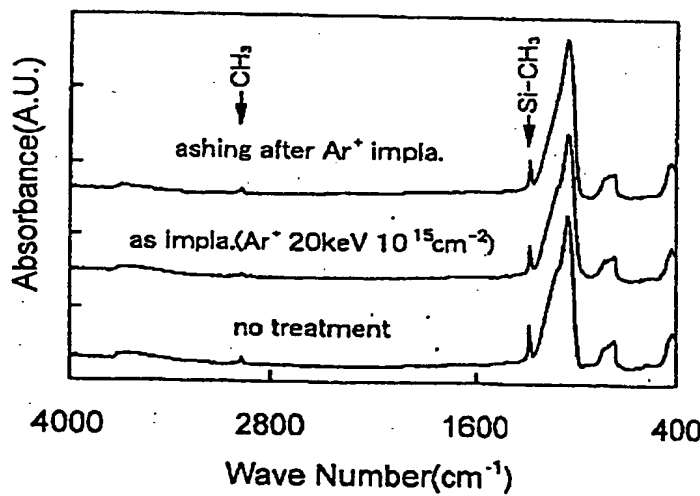
【図 19】



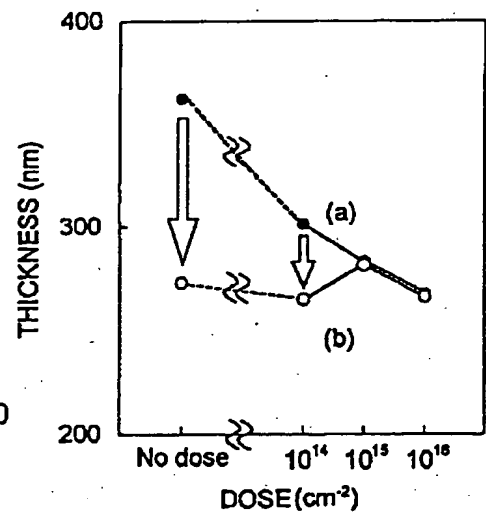
【図 1 3】



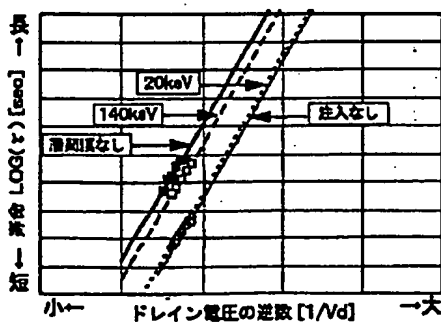
【図 1 4】



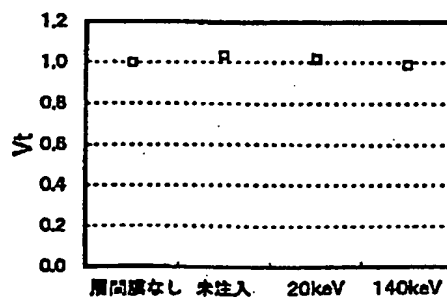
【図 2 4】



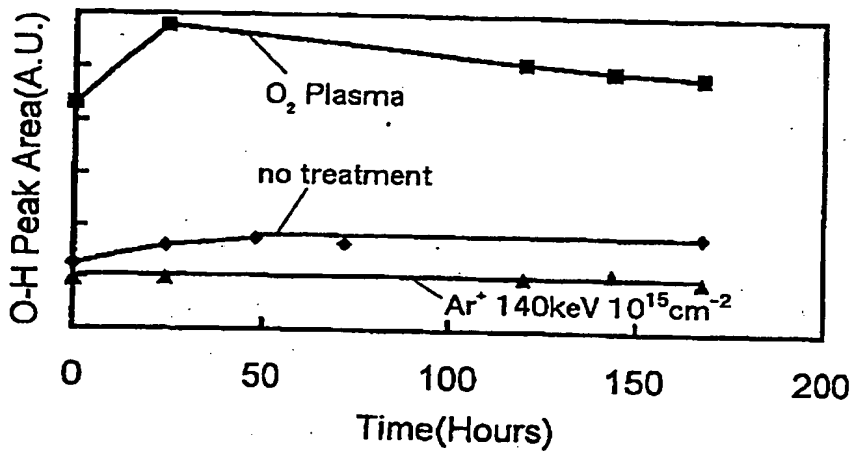
【図 3 2】



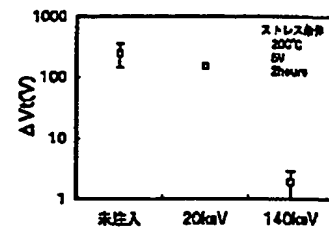
【図 3 3】



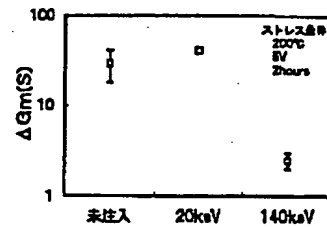
【図 15】



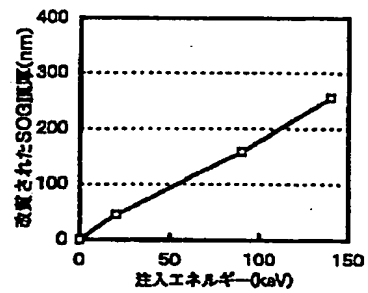
【図 34】



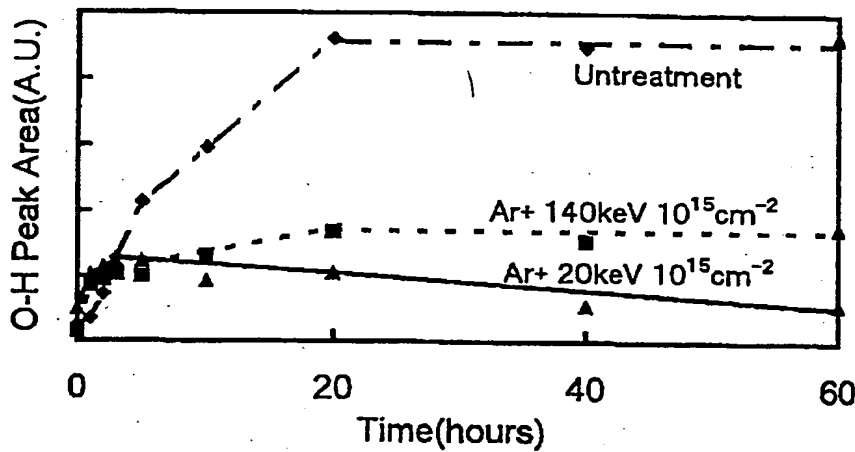
【図 35】



【図 36】

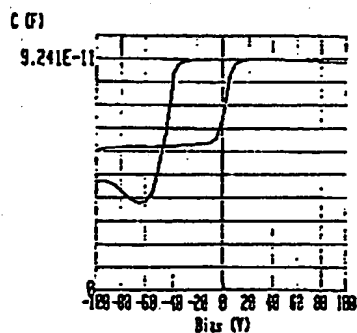


【図 16】

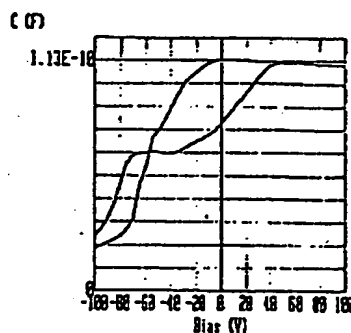
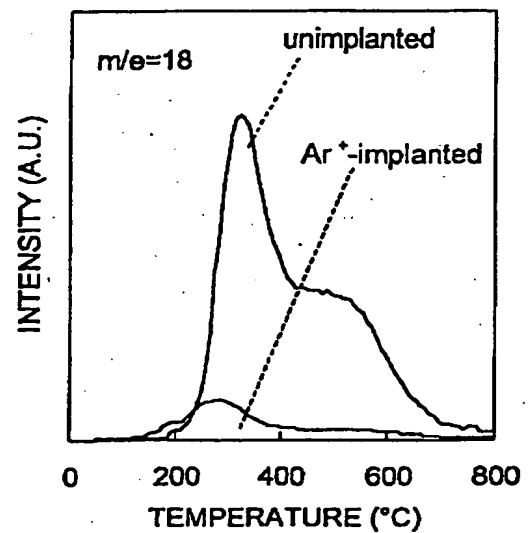


【図 17】

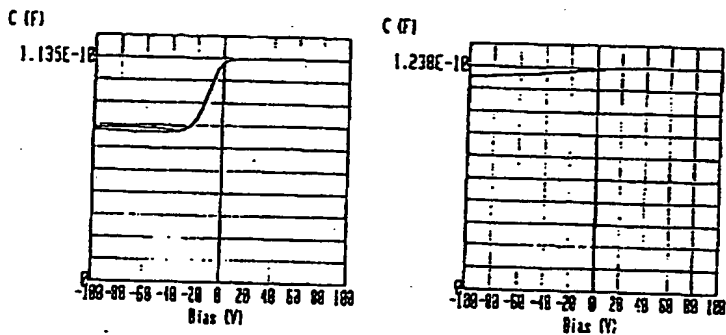
【図 28】



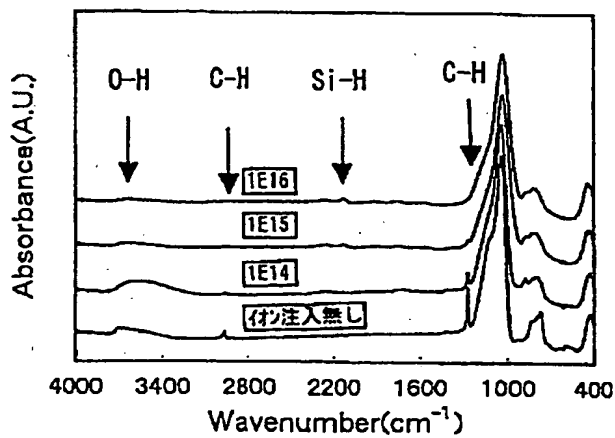
(a) イオン注入無し

(b) イオン注入 1E14cm⁻²

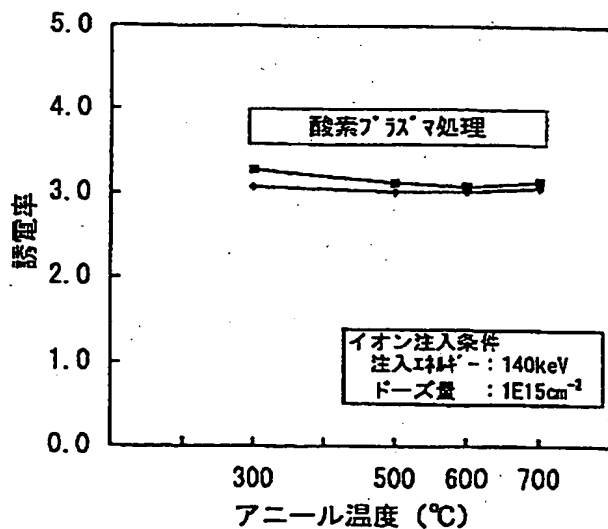
【図18】

(c) イオン注入 $1\text{E}15\text{cm}^{-2}$ (d) イオン注入 $1\text{E}16\text{cm}^{-2}$

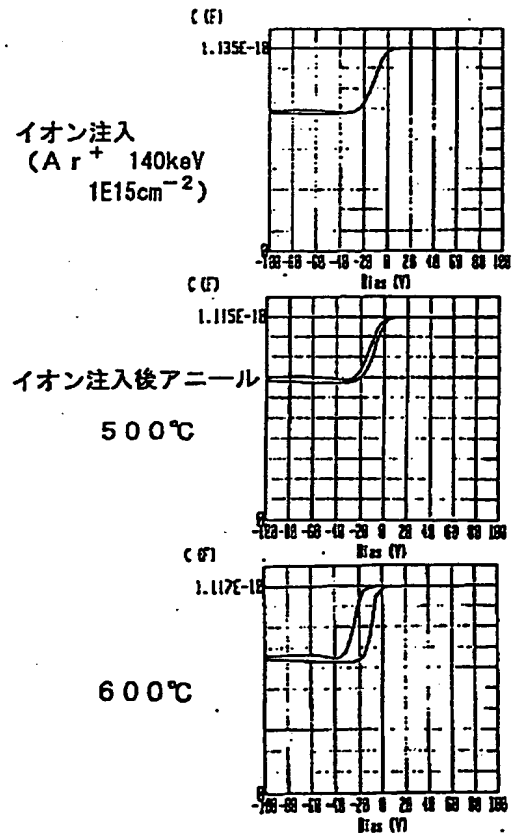
【図20】



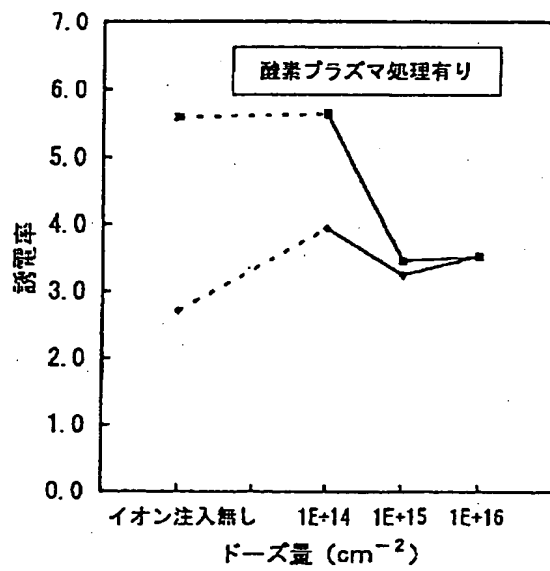
【図22】



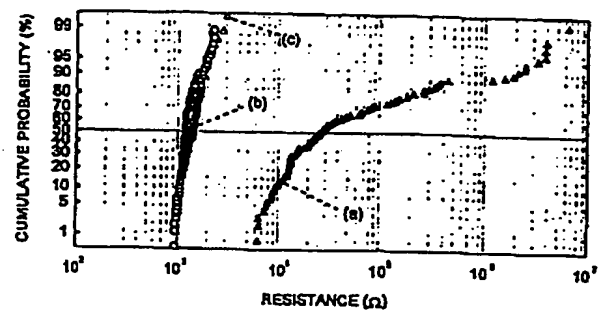
【図21】



【図 2 3】

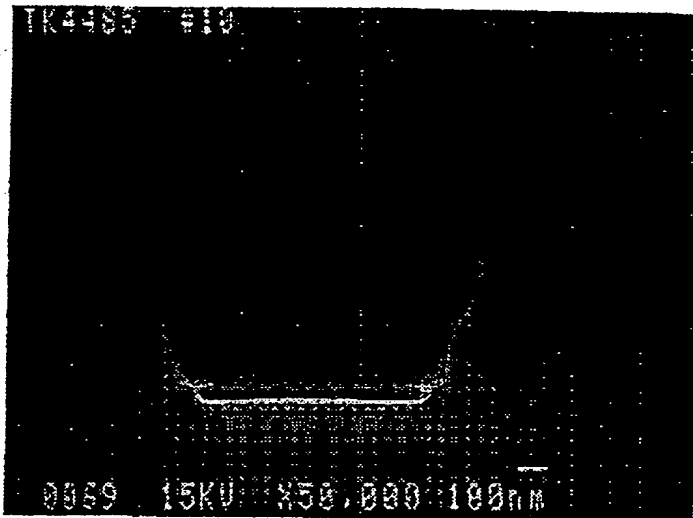


【図 3 1】



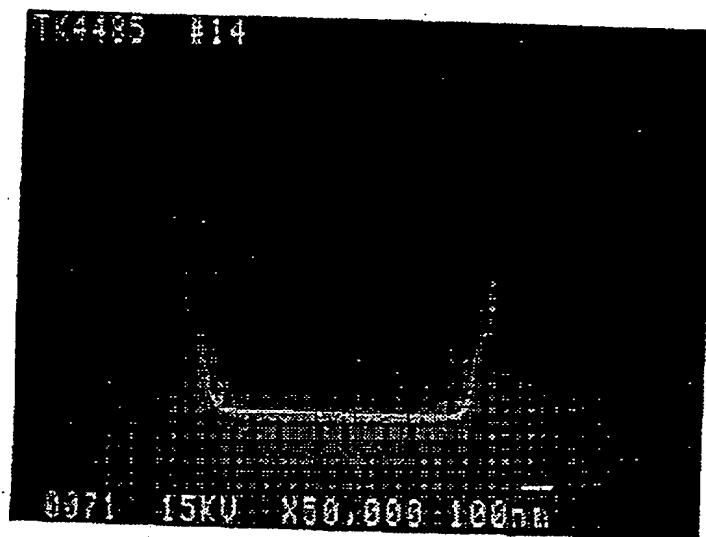
【図 2 5】

図面代用写真



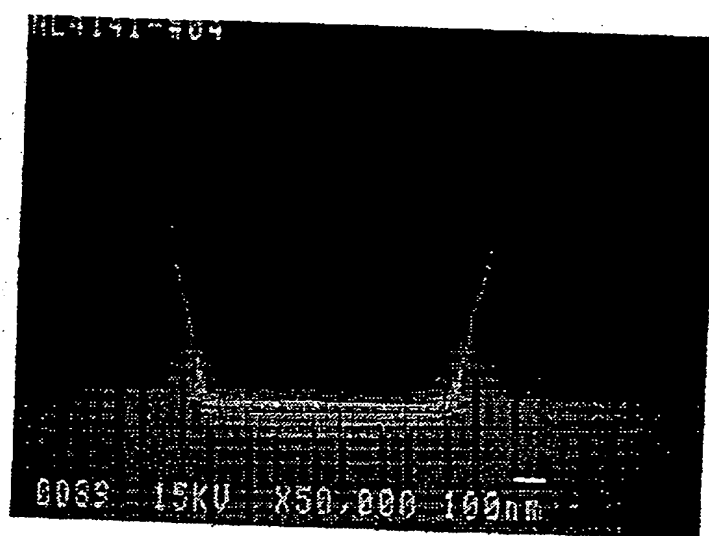
【図 2 6】

図面代用写真



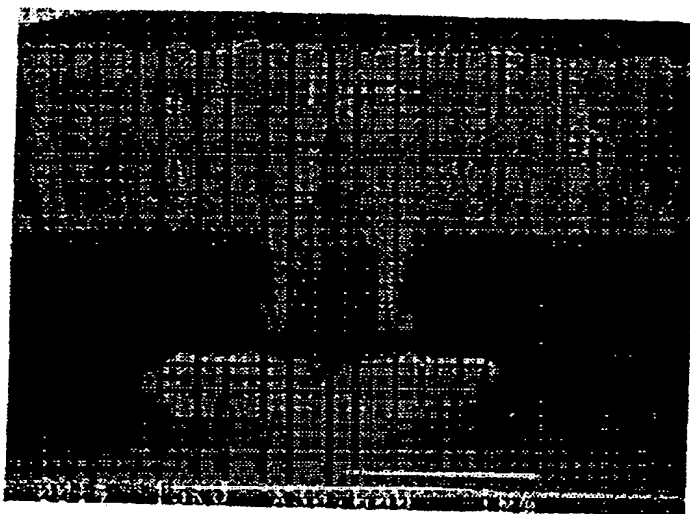
【図 2 7】

図面代用写真



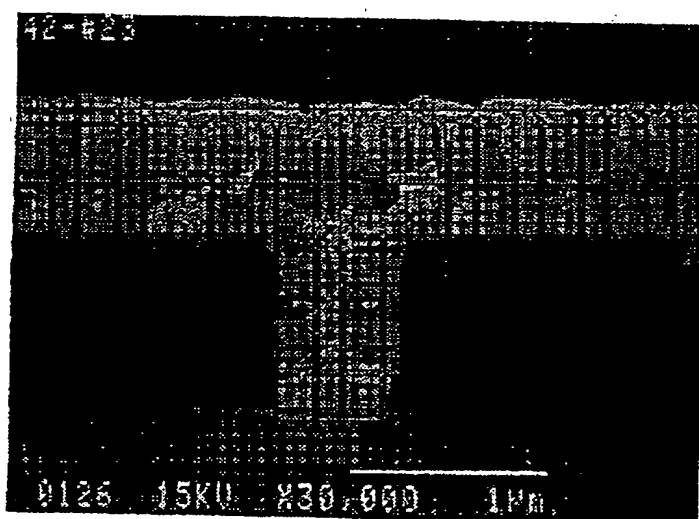
【図 2 9】

図面代用写真

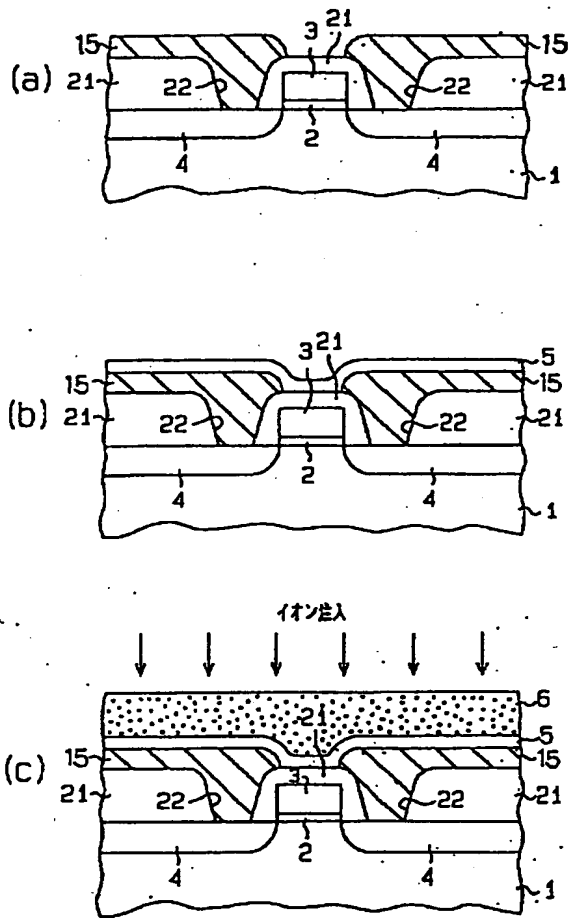


【図 3 0】

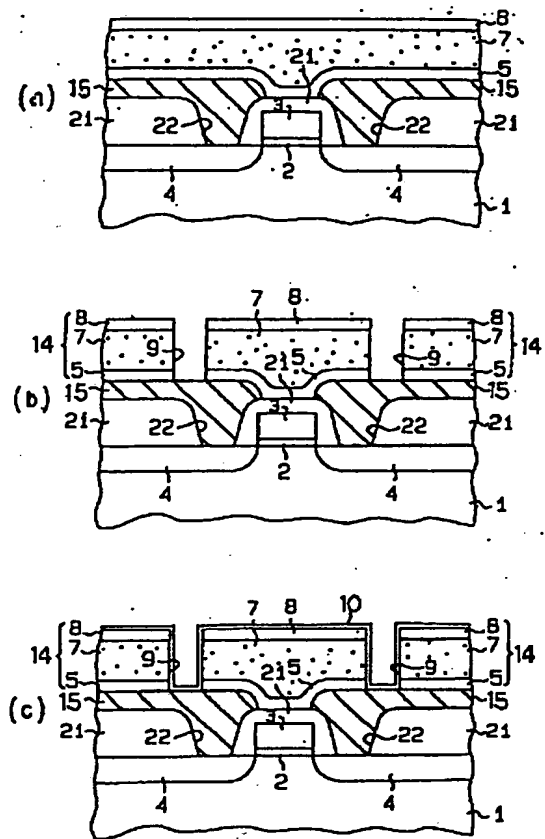
図面代用写真



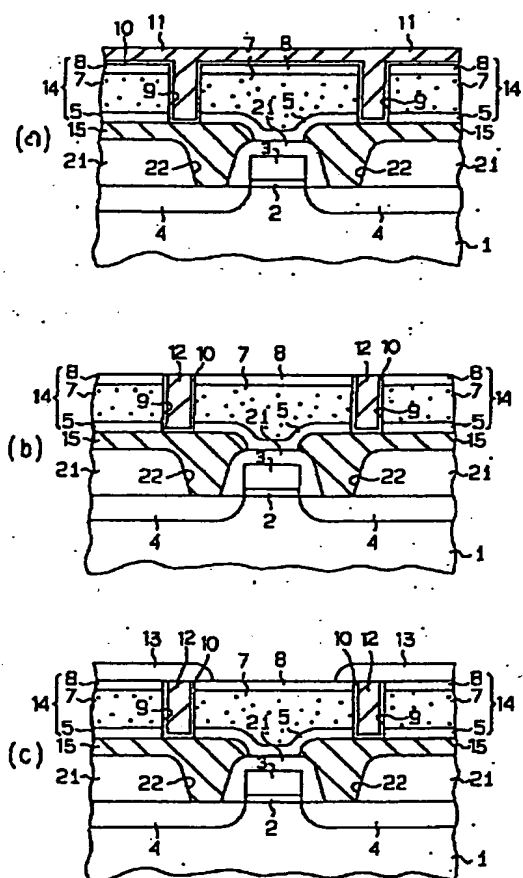
【図 3 7】



【図 3 8】



【図 3 9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ^a

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/90

C

(72) 発明者 平瀬 征基

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 青江 弘行

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内